

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-187468

(43)Date of publication of application : 23.07.1990

(51)Int.Cl.

C09B 47/24

B41M 5/26

C07D487/22

G03G 5/06

(21)Application number : 01-006047

(71)Applicant : JAPAN CARLIT CO LTD:THE

(22)Date of filing : 17.01.1989

(72)Inventor : AOKI NOBUO

KURITA JUN

KIRYU TOSHIYUKI

EBISAWA MAKOTO

## (54) PHTHALOCYANINE COMPOUND

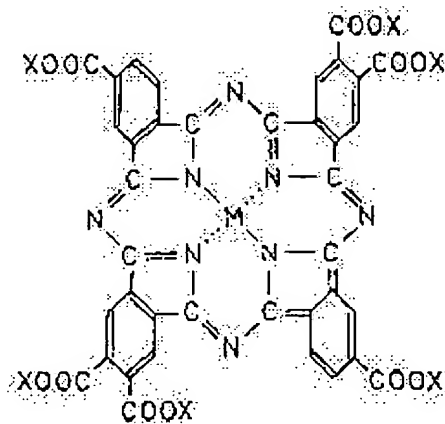
## (57)Abstract:

NEW MATERIAL:The compound of formula (M is metal, metal oxide or metal halide; X is H<sup>+</sup> or cation).

EXAMPLE: Copper phthalocyanine hexacarboxylic acid.

USE: A near infrared absorbing pigment for recording material. It has high water- solubility and stability.

PREPARATION: The objective compound is produced e.g. by reacting pyromellitic anhydride with equimolar amount of trimellitic anhydride in the presence of a metal chloride and ammonium molybdate in urea under heating.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-187468

⑤Int. Cl.<sup>3</sup>C 09 B 47/24  
B 41 M 5/26

識別記号

CLA

庁内整理番号

7537-4H

⑬公開 平成2年(1990)7月23日

6715-2H B 41 M 5/26

Y※

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭発明の名称 フタロシアニン化合物

⑮特 願 平1-6047

⑯出 願 平1(1989)1月17日

⑰発明者 青木 延夫 群馬県渋川市半田2470番地 日本カーリット株式会社中央研究所内  
 ⑰発明者 栗田 純 群馬県渋川市半田2470番地 日本カーリット株式会社中央研究所内  
 ⑰発明者 桐生 俊幸 群馬県渋川市半田2470番地 日本カーリット株式会社中央研究所内  
 ⑰発明者 海老沢 誠 群馬県渋川市半田2470番地 日本カーリット株式会社中央研究所内  
 ⑰出願人 日本カーリット株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目2番1号

最終頁に続く

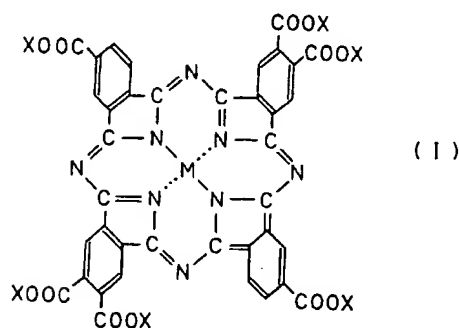
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

フタロシアニン化合物

## 2. 特許請求の範囲

一般式(I)



(式中、Mは金属、金属の酸化物または金属のハロゲン化物を示し、Xは水素イオンまたはカチオンを示す。)で表わされるフタロシアニン化合物。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、新規なフタロシアニン化合物に関す

る。更に詳しくは各種記録材料として有用な近赤外線吸収色素として好適なフタロシアニンヘキサカルボン酸系化合物に関する。

(従来技術)

光情報記録媒体、例えば光ディスク等に用いる近赤外線による書き込みあるいは読み取り可能な光記録材料やインクジェットプリンタ等各種プリンタ用インクに用いる光学式文字読取装置で読み取り可能な記録材料に近赤外線吸収能を有する物質が不可欠であつたり望まれている。このような近赤外線吸収物質の中で有機化合物はその利点、例えば加工性に富み、生産性の高い材料といえ、最近では特に近赤外線吸収能を有する有機金属錯体の研究が盛んである。

(発明が解決しようとする問題点)

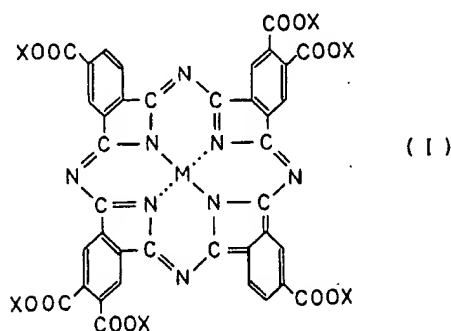
しかし多くの近赤外線吸収能を有する有機金属錯体は溶解性が低く、その本来の特性が低下するという欠点があつた。例えば近赤外線を吸収して近赤外線を読取光とする光学式文字読取装置で読み取ることのできる筆記具用、スタンプ用、印刷

用、インクジェットプリンタ用、記録計用等に用いる水性インク用近赤外線吸収材料では特に顕著であり、化学的に安定かつ信頼性の高い材料が要求されている。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは前記のような従来の水溶性近赤外線吸収色素の欠点を克服するためフタロシアニン化合物に注目し、水溶性が高く安定な近赤外線吸収能を有する化合物を検討した。その結果本発明の化合物を発明するに至った。

すなわち、本発明は一般式(I)



(式中、Mは金属、金属の酸化物または金属の

尿素中で加熱反応させることによって製造できる。

本発明のフタロシアニン化合物は、650～850nmの近赤外線吸収能に優れた物質で、耐光、耐熱、耐酸、耐アルカリ性に富み、塩を選択することにより各種溶媒や樹脂に溶解し、近赤外線吸収色素として極めて有用なものである。ビデオディスプレイ、液晶表示装置、光学式文字読取装置などの書き込みあるいは読み取り可能な材料としての用途にも可能性がある。特にカルボン酸あるいは安価かつ容易に得られる塩、たとえばアルカリ金属塩、アンモニウム塩は水溶性に優れ、筆記具用、スタンプ用、印刷用、インクジェットプリンタ用、記録計等の水性インク用近赤外線読取り可能な色素として有用である。その他の用途としては、一般的なフタロシアニンの用途と同様、染料、顔料、電子写真感光体、ホトケミカルホールバーニング用材料、高分子触媒、医療用のレーザ治療用色素、消臭材料、ガスセンサー、太陽電池などがあげられる。

(実施例)

ハロゲン化物を示し、Xは水素イオンまたはカチオンを示す。)で表わされるフタロシアニン化合物である。

一般式(I)で表わされる化合物を更に詳しく説明する。Mで表わされる金属としては、Cu、Ni、Mg、Pd、V、Co、Nb、Al、Sn、In、Fe、Ge、Mn、Znなどである。金属酸化物は上記金属の酸化物、例えばVOであり、ハロゲン化物は上記金属のハロゲン化物、例えばAlClである。また、Xで表わされるカチオンとしての無機イオンは、例えばLi<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>などのアルカリ金属や、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>などのアルカリ土類金属などである。更に有機イオンとしては、種々のアンモニウムイオン、イミニウムイオン、ホスホニウムイオンなどがあげられる。これらのイオンの選択によって、目的の溶媒に対する溶解性を向上させることができる。

本発明のフタロシアニン化合物は、例えば無水ピロメリト酸と無水トリメリト酸の等モルを、金属塩化物とモリブデン酸アンモニウムの存在下、

以下、実施例により本発明を詳細に説明する。なお実施例中の部とは重量部を表わす。

#### 実施例1

[銅フタロシアニンヘキサカルボン酸]

無水ピロメリト酸87.2部と、無水トリメリト酸76.8部と、塩化第二銅71.6部と、尿素720部およびモリブデン酸アンモニウム24.8部との混合物を160～170℃で1時間反応させた。この反応混合物に水を加え、スラリー状として、ろ取した。得られたケーキを6N塩酸で洗浄し、水洗後、メタノールで洗浄した。この洗浄操作を2回繰り返したのち、得られたケーキを20%水酸化カリウムに加え、100℃で24時間反応させた。反応混合物を水で希釈した後、濃塩酸で酸析し、生成した沈澱をろ取して、水洗した。得られたケーキを減圧乾燥して、暗紫色の物質85部を得た。この物質の元素分析値は下記の通りであり、目的物であることを確認した。

	C	H	N
理論値	54.33	1.92	13.34

実測値 54.29 2.09 13.26

このようにして得られた銅フタロシアニンヘキサカルボン酸は、0.1%水酸化カリウムに5%以上溶解し、分光スペクトルの $\lambda_{\max}$ は、684nm( $\epsilon = 8.4 \times 10^4$ )であった。

#### 実施例2

〔銅フタロシアニンヘキサカルボン酸カリウム〕

実施例1で得た銅フタロシアニンヘキサカルボン酸20部を20%水酸化カリウム300部に加えて加熱し、1時間攪はんしたのち、冷却して、沈澱をろ取して、メタノールで洗浄後、減圧乾燥して暗紫色の目的物質20部を得た。この物質は水に5%以上溶解し、分光スペクトルの $\lambda_{\max}$ は684nm( $\epsilon = 6.2 \times 10^4$ )であった。

#### 実施例3

〔銅フタロシアニンヘキサカルボン酸アンモニウム〕

実施例1で得た銅フタロシアニンヘキサカルボン酸20部に濃アンモニウム水70部を加え、室温で1時間攪はんしたのち、水を留去した。残渣

実施例1で塩化第二銅の代わりに塩化亜鉛72.4部を用いて同様の操作を行なった。青味を帯びた黑色物質60部が得られた。この物質の元素分析値は下記の通りであり、目的物であることを確認した。

	C	H	N
理論値	54.21	1.92	13.31
実測値	54.03	2.12	13.58

このようにして得られた亜鉛フタロシアニンヘキサカルボン酸は、0.1%水酸化カリウムに5%以上溶解し、分光スペクトルの $\lambda_{\max}$ は686nm( $\epsilon = 3.3 \times 10^4$ )であった。

#### (発明の効果)

本発明により各種溶媒とりわけ水溶性の高い近赤外線吸収色素として有用なフタロシアニン化合物を提供することができた。

をろ取して、減圧乾燥して暗紫色の目的物質21部を得た。この物質は水に5%以上溶解し、分光スペクトルの $\lambda_{\max}$ は684nm( $\epsilon = 4.1 \times 10^4$ )であった。

#### 実施例4

〔バナジルフタロシアニンヘキサカルボン酸〕

実施例1で塩化第二銅の代わりに三塩化バナジル92.2部を用いて同様の操作を行なった。緑味を帯びた黑色物質50部が得られた。この物質の元素分析値は下記の通りであり、目的物であることを確認した。

	C	H	N
理論値	54.11	1.91	13.28
実測値	53.92	2.03	13.45

このようにして得たバナジルフタロシアニンヘキサカルボン酸は、0.1%水酸化カリウムに5%以上溶解し、分光スペクトルの $\lambda_{\max}$ は706nm( $\epsilon = 5.1 \times 10^4$ )であった。

#### 実施例5

〔亜鉛フタロシアニンヘキサカルボン酸〕

第1頁の続き

⑤Int. Cl. <sup>5</sup>

C 07 D 487/22  
G 03 G 5/06

識別記号

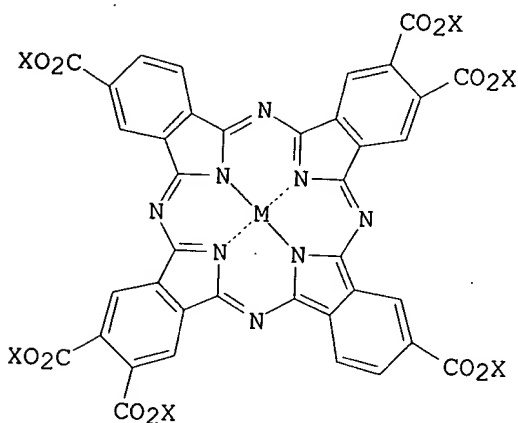
3 7 1

庁内整理番号

8413-4C  
6906-2H

- Section cross-reference(s): 47, 76, 79
- ST **semiconductor** gas sensor lead **phthalocyanine**; thick  
thin film **semiconductor** gas sensor
- IT Air analysis  
(nitrogen dioxide detection in, by **semiconductor** gas sensors,  
thick vs. thin lead **phthalocyanine** films for)
- IT **Semiconductor devices**  
(gas sensors, lead **phthalocyanine** thick vs. thin films for)
- IT 10102-44-0, Nitrogen dioxide, analysis  
RL: ANT (Analyte); ANST (Analytical study)  
(detection of, in air, by **semiconductor** gas sensors, lead  
**phthalocyanine** thick vs. thin films for)
- IT 15187-16-3, Lead **phthalocyanine**  
RL: OCCU (Occurrence)  
(thick vs. thin films of, for **semiconductor** gas sensors)
- L91 ANSWER 13 OF 17 HCA COPYRIGHT 2003 ACS on STN  
114:44942 **Phthalocyanine** dyes for optical recording materials.  
Aoki, Nobuo; Kurita, Jun; Kiriyu, Toshiyuki; Ebisawa, Makoto (Japan Carlit  
Co., Ltd., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 02187468 A2 19900723  
Heisei, 4 pp. (Japanese). CODEN: JKXXAF. APPLICATION: JP 1989-6047  
19890117.

GI



I

- AB The title dyes I (M = metal, metal oxide, metal halide; X = H, cation),  
which absorb in the near IR region, are useful for optical recording disks  
and jet-printing inks. Thus, pyromellitic anhydride  
87.2, trimellitic anhydride 76.8, CuCl<sub>2</sub> 71.6, urea 720, and ammonium  
molybdate 24.8 parts were heated at 160-170.degree. for 1 h, heated at  
100.degree. in the presence of aq. KOH for 24 h to give 85 parts Cu.  
phthalocyaninehexacarboxylic acid, which dissolved in 0.1% aq. KOH at  
.gtoreq.5% and showed .lambda.max 684 nm.
- IC ICM C09B047-24  
ICS B41M005-26; C07D487-22; G03G005-06
- CC 41-7 (Dyes, Organic Pigments, Fluorescent Brighteners, and Photographic  
Sensitizers)
- ST Section cross-reference(s): 42, 74  
copper phthalocyaninehexacarboxylate prepn dye; **phthalocyanine**  
dye optical recording material; jet printing ink

John Calve, EIC - 1700

09/901,097

09/23/2003

phthalocyanine dye

jet-printing, dyes for, metal phthalocyaninehexacarboxylates  
(as, water-sol.)

dyes

(water-sol., metal phthalocyaninehexacarboxylates, for optical  
recording app. and jet printing inks)

IT 130949-71-2P 130949-72-3P 130949-73-4P 130949-74-5P 130971-08-3P

RL: IMF (Industrial manufacture); PREP (Preparation)

(prepn. of, as near IR dyes for optical recording  
materials and jet-printing inks)